

Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Гавриков Дмитро Сергійович



УДК 544.636+544.653

**СИМЕТРИЧНІ СУПЕРКОНДЕНСАТОРИ
НА БАЗІ НАНОПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ
З ОПТИМІЗОВАНОЮ СТРУКТУРОЮ ЕЛЕКТРОДІВ**

Спеціальність 05.17.03 – технічна електрохімія

Автореферат

Дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

КИЇВ – 2021

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі технології електрохімічних виробництв хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» МОН України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор

Лінючева Ольга Володимирівна

Національний технічний університет України «Київський
політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

МОН України

в.о. декана хіміко-технологічного факультету

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник

Малетін Юрій Андрійович

Інститут сорбції та проблем ендоекології НАНУ (м.Київ).

Завідувач відділу нанорозмірних вуглецевих
матеріалів для акумулювання енергії

кандидат технічних наук

Хоменко Володимир Григорович

Київський національний університет

технологій та дизайну МОН України.

провідний науковий співробітник кафедри електрохімічної
енергетики і хімії

Захист дисертації відбудеться 7 квітня 2021 р. о 16:30 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37, корп. 4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, Київ-56, пр. Перемоги, 37

Автореферат розісланий « » _____ 2021 р.

Вчений секретар

спеціалізованої вченої ради

кандидат технічних наук, доцент



І.В. Косогіна

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Для забезпечення стрімкого розвитку технологій людство стало перед проблемою збільшення виробництва енергії, її зберігання та раціонального використання. Проблема виробництва енергії вирішується за рахунок вуглецевовмісних копалин, ядерної енергетики та відновлювальної енергетики. Цю проблему можна вважати відносно вирішеною. Більш гостро стоїть проблема зберігання та раціонального використання отриманої енергії.

Традиційно проблему раціонального використання енергії вирішують за допомогою перезаряджуваних джерел живлення. До найбільш поширених перезаряджуваних джерел живлення відносяться акумулятори. Проте використання акумуляторів у багатьох сферах є нераціональним або взагалі неможливим. До таких сфер, в першу чергу, відносяться високопотужні імпульсні системи. Інженерне вирішення цієї задачі пов'язане з використанням суперконденсаторів (СК).

СК – перезаряджувані джерела живлення які за своїми питомими параметрами займають проміжне місце між акумуляторами та конденсаторами. Вони можуть накопичувати значну кількість електричної енергії, а в разі необхідності віддавати її на зовнішнє навантаження у вигляді імпульсів тривалістю до декількох секунд з питомою потужністю в кілька кіловат на кілограм. Крім того, значення ефективності передачі енергії становить щонайменше 90%. Енергонакопичуючі пристрої на основі СК можуть працювати в широкому діапазоні температур і не бояться короткого замикання. Вони можуть працювати автономно протягом декількох років і не вимагають технічного обслуговування в процесі експлуатації. СК можуть витримати більше 10^5 циклів заряду/розряду без істотної зміни параметрів. Саме завдяки таким параметрам, СК викликають інтерес у дослідників.

Найбільш перспективними напрямками удосконалення СК є пошуки та впровадження нових електродних матеріалів, електролітів а також розвиток нових технологій, що спрямовані на здешевлення СК та покращення їх питомих параметрів. Основою для пошуку нових матеріалів та розробки нових технологій можуть служити результати цілеспрямованих наукових досліджень фізико-хімічних процесів, що протікають у пористій структурі електроду.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Роботу виконано на кафедрі технології електрохімічних виробництв хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України "Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського" в рамках тем: №2920 «Наукові основи та закономірності електрохімічних процесів формування упорядкованих нанорозмірних та мікрорівневих матеріалів хемотроніки», №2209 «Сенсорні засоби моніторингу довкілля та технологічні засади очищення водного середовища на основі новітніх нанодисперсних адсорбційних матеріалів»,

спільних українсько - китайських науково-дослідних проектів 0117U003703 та 0118U004597 «Розробка біполярної технології для створення високопотужного блоку суперконденсаторів» гранту уряду КНР, та в Інституті фізики Цзілінського університету в рамках гранту WQ20142200205 уряду КНР.

Мета і задачі дослідження. Мета дослідження полягала в створенні високопотужних та високоемних СК на базі пористих вуглецевих матеріалів з покращеними питомими параметрами.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні наукові та практичні завдання.

Науковими завданнями є :

- дослідити фізико-хімічні процеси, які протікають у пористій структурі енергонакопичуючої складової електроду (ЕНСЕ) в контакті з органічним електролітом;
- дослідити вплив пористої структури вуглецевого матеріалу на питомий опір та питому ємність ЕНСЕ просочену органічним електролітом;
- дослідити вплив товщини ЕНСЕ на параметри СК;
- створити теоретичні моделі, які встановлюють зв'язок між пористою структурою вуглецевого матеріалу, товщиною ЕНСЕ та питомими характеристиками СК;

Практичними завданнями є:

- визначити оптимальний розподіл пор за розмірами, гранулометричний склад вуглецевого матеріалу, з якого виготовлено ЕНСЕ, та оптимальну товщину ЕНСЕ для високопотужних та високоемних СК;
- визначити залежність параметрів суперконденсаторів від кількості циклів заряд/розряду.

Об'єкт дослідження – симетричні СК на базі пористих вуглецевих матеріалів з органічним електролітом.

Предмет дослідження – електрохімічні та фізико-хімічні процеси в пористих вуглецевих електродах та в симетричних СК на їх основі.

Методи дослідження. Пористість вуглецевих матеріалів досліджувалася шляхом проведення вимірювань адсорбції та десорбції молекул азоту. Вимірювання проводилися за допомогою приладу ASAP 2020 фірми Micromeritics (США). Розподіл пор за розмірами і питомий об'єм пор розраховувалися в рамках моделі (ВЕТ) та методу функціоналу густини (DFT) за допомогою програмного забезпечення версії V4.01 (B4.B 01 J), що додається до приладу ASAP 2020. Вимірювання проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай). Склад пористих матеріалів досліджували методом Раман-спектроскопії на установці РАМАН DFS-52 виробництва фірми ЛОМО (м. Санкт-Петербург, Росія). Установка укомплектована аргонним лазером з довжиною хвилі 514 нм.

Дослідження проводились в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова м. Київ (Україна). Поверхневу наноструктуру пористих вуглецевих матеріалів, а також поверхневу і внутрішню структуру електродів для СК досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа FEI Magellan 400 XHR (Aladdin Industrial Co.). Дослідження проводилися в Інституті фізики Цзілінського університету м. Чанчунь (Китай). Питомі електричні параметри вуглецевих матеріалів вимірювались в електрохімічних комірках та макетах СК методами гальваностатичного циклування, циклічної вольтамперометрії та імпедансної спектроскопії за допомогою універсальної електрохімічної лабораторії «Vipotentiostat 720E» виробництва (Китай). Вимірювання параметрів СК високої ємності проводились за допомогою приладу “Arbin” BT2000 (E) виробництва фірми “Arbin Instruments” (США). При визначенні струмів самовитоку використовувався цифровий мультиметр МУ64 виробництва фірми «Mastech Digital, Inc.» (США).

Наукова новизна отриманих результатів.

1. Вперше експериментально встановлено електропровідність ацетонітрильного електроліту в транспортних каналах ЕНСЕ в температурному інтервалі від -40°C до $+40^{\circ}\text{C}$. Показано, що внутрішній опір СК при температурах нижче нуля визначає електропровідність електроліту в транспортних каналах.
2. Вперше отримано аналітичне рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною ЕНСЕ, параметрами матеріалів з яких виготовлено ЕНСЕ та внутрішнім опором СК. Розраховано товщину ЕНСЕ при якій внутрішній опір буде мінімальним.
3. Вперше запропоновано теоретичну модель яка встановлює залежність питомої ємності СК від матеріалів з яких він виготовлений. В рамках моделі отримано рівняння, яке визначає товщину ЕНСЕ при якій питома ємність СК буде максимальною.

Практичне значення одержаних результатів.

- Визначено оптимальний розмір пор та гранулометричний склад поритого вуглецевого матеріалу ЕНСЕ для високопотужних та високоємних СК;
- Визначено товщину ЕНСЕ для високопотужних СК при якій внутрішній опір СК буде мінімальним, та товщину ЕНСЕ для високоємних СК при якій їх питома ємність буде максимальною.

Отримані в роботі результати буде використано на дослідному виробництві ТОВ «Юнаско-Україна» при виготовленні СК (Дод. Б). Отримано патент України на корисну модель 140597. Заявл. 27.06.2019; Опубл. 10.03.2020, бюл. №5.

Особистий внесок здобувача. Особисто дисертантом був виконаний широкий обсяг теоретичних та експериментальних досліджень, що включає в себе проведення літературного пошуку, проведення теоретичних розрахунків, виготовлення макетів СК, зразків СК та блоків СК, визначення їх параметрів гальваностатичним та вольтамперометричним методами, виготовлення зразків

балансуючих пристроїв та пристроїв, що обмежують струм заряду та струм розряду, участь в обговоренні отриманих результатів та участь в написанні статей.

По окремим розділам дисертації проведено консультації з професором Хан Веєм, д.ф.-м.н. Ключем М. І. та к.х.н. Ізотвим В. Ю. Постановку задач дослідження, аналіз отриманих результатів, обговорення та формулювання висновків здійснено разом із науковим керівником д.х.н. Лінючевою О. В.

Апробація результатів дисертації. Результати представлені в дисертації доповідалися і обговорювалися на наступних конференціях: III Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2014), 20-23 травня, 2014, Кременчук, Україна, IV Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (НМІТФ-2016), 26-28 травня, 2016, Кременчук, Україна, 2018 IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties, Zatoka, September 9-14, 2018, Ukraine.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 наукових праць, у тому числі 7 статей у фахових та зарубіжних виданнях (з них 2 статті у періодичних наукових виданнях інших держав, які входять до ОЕСР та/або Європейського Союзу, фахових виданнях України категорії «А», або закордонних виданнях, що входять до WoS або Scopus), 4 тези доповідей на міжнародних конференціях, патент України на корисну модель.

Структура і обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, 7 розділів, висновків, списку літератури та одного додатку. Робота викладена на 140 сторінках, містить 8 таблиць, 52 рисунків та два додатки. Список використаних літературних джерел включає 144 посилання (на 16 сторінках).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі визначено актуальність теми дисертації, сформульовано мету, наукові та практичні завдання роботи, визначено об'єкт та предмет, показано наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

В першому розділі дисертації розглянуто будову та складові симетричного СК та принцип його роботи. Проведено огляд літератури. Аналізуючи літературні дані, було зроблено висновки, що симетричні СК є одними з найбільш перспективних відновлюваних джерел живлення які стрімко розвиваються та удосконалюються. Зроблено висновки відносно найбільш перспективних напрямків удосконалення симетричних СК. До перспективних напрямків удосконалення СК слід віднести оптимізацію вуглецевого матеріалу за гранулометричним складом та пористою структурою та удосконалення конструкції ЕНСЕ, що має на меті покращити питомі характеристики симетричних СК. З аналізу літератури витікає, що перспективним напрямком слід вважати використання блоків СК та гібридних джерел живлення на їх основі, що ставить перед дослідниками наступну задачу: для тривалої та ефективної роботи гібридних джерел живлення необхідно

запропонувати електронне обладнання яке узгоджує окремі елементи в середині джерела живлення в режимі максимального навантаження.

Другий розділ дисертації містить інформацію відносно вихідних речовин та обладнання для проведення експериментальних досліджень. В розділі наведені методики синтезу нанопористих вуглецевих матеріалів, які в подальшому будуть використані при проведенні досліджень. Вказано електрохімічні та фізико-хімічні методи досліджень. Визначено приладну базу разом з програмним забезпеченням які використовувались при виконанні дисертаційної роботи. Наведено інформацію відносно підходів які використовувались при розрахунках результатів з даних експериментальних вимірювань.

Третій розділ роботи присвячено дослідженню електрохімічної системи пористий вуглецевий електрод /розчин солі тетрафторборату тетраетиламонію (Et_4NBF_4) в ацетонітрилі (AN). Зазначений електроліт є найбільш уживаним на практиці. В розділі встановлено зв'язок між пористою структурою вуглецевого матеріалу та його питомою ємністю та питомим опором.

Експеримент по визначенню впливу розміру пор на питомі характеристики вуглецевого матеріалу складається з двох частин. В першій частині синтезували пористий вуглецевий матеріал, а в другій – визначали його питомі електричні характеристики.

В якості вихідних матеріалів були вибрані вуглецеві матеріали фірми «Filtrisorb 300» та «Filtrisorb 400». Розмір пор в цих матеріалах не перевищує 1 нм. Процес активації відбувався в інертному середовищі при температурі 760 ± 20 °C протягом однієї години. Температуру в зоні реакції підвищували зі швидкістю 5 °C за хвилину.

Отриманий вуглецевий матеріал відмивали від лугу спочатку кип'ятіння в 2М HCl. Відмивання активованого матеріалу проводили деіонізованою водою методом центрифугування. Суміш центрифугували декілька разів кожен раз з новою порцією води. Процес повторювали до відсутності слідів лугу у фільтраті. Відсутність слідів лугу в активованому матеріалі контролювали визначаючи рН фільтрату. Процес відмивання припинявся коли рН фільтрату дорівнював 7. Вагові співвідношення між вихідними матеріалами та КОН складали 1:1, 1:2, 1:3 та 1:4.

Пористість вуглецевих матеріалів досліджувалася шляхом вимірювань адсорбції та десорбції молекул азоту. Вимірювання проводилися приладом ASAP 2020. Електрохімічні вимірювання проводились у трьохелектродній комірці. Товщина робочих електродів складала 80 мкм. Допоміжний електрод виготовляли з активованої вуглецевої тканини «Дніпро», виробництва заводу «Порошкової металургії», м. Бровари. Товщина допоміжного електроду складала 500 мкм. Робочий та допоміжний електроди розділяли сепаратором «Celgard-2400». Виміри проводились в гальваностатичному режимі при струмі 75 мА та при температурі

25° С за допомогою універсальної електрохімічної лабораторії «Bipotentiostat – 720E». Результати обробки експериментальних даних приведені в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1

Параметри пористого вуглецевого матеріалу отриманого – «Filtrisorb 300»

№	Співвідношення між матеріалом та лугом	Загальна площа поверхні пор, м ² /г	Результати електрохімічних вимірів		
			Знак електроду	Питомі параметри	
				Опір, Ом·см ²	Ємність, Ф/г
1	1:1	1714	-	1,54	75
			+	1,39	92
2	1:2	1810	-	1,4	86
			+	1,3	97
3	1:3	2580	-	1,14	105
			+	1,01	110
4	1:4	2140	-	1,03	90
			+	1,0	93

Зменшення питомої поверхні, при співвідношенні між матеріалом та лугом 1:4, пов'язано із частковим згорянням вуглецю, який розділяє окремі пори, тобто пори об'єднуються. Об'єднання пор приводить до зменшення загальної питомої поверхні та збільшенню розміру пор.

На рис. 1 наведено розподіл пор за розмірами для матеріалів, отриманих після активації «Filtrisorb 300» лугом КОН, співвідношення між реагентами 1:4 (а) та 1:3(б). З аналізу даних можна зробити висновок, що пористі матеріали за розподілом пор доцільно розділити на дві категорії: матеріали які забезпечують високу питому енергоємність та матеріали які забезпечують високу питому потужність СК. Для зазначеного електроліту розмір пор які забезпечують високу питому енергоємність лежить в межах від 1 до 3 нм, а розмір пор у матеріалів що забезпечують високу потужність повинен бути більше 2,5 нм.

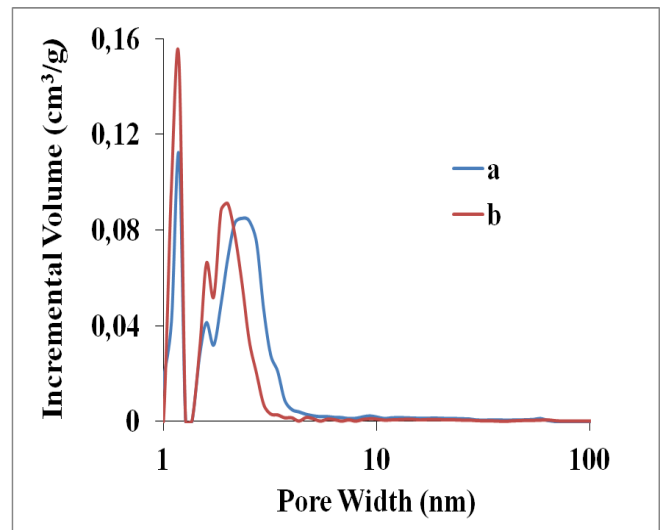


Рис.1. Розподіл пор за розмірами матеріалу отриманого після активації «Filtrisorb 300» лугом КОН при співвідношенні між реагентами 1:4 (а) та 1:3 (б).

Спроба дослідити пористу структуру транспортних каналів за допомогою приладу ASAP 2020 не дала результатів. Цей метод дозволив встановити, що

розмір транспортних каналів перевищує 300 нм. В роботі було експериментально визначено об'єм, який займають в ЕНСЕ транспортні канали. Для проведення експериментів виготовили ЕНСЕ із вуглецевих порошків з різним розміром пор. Розмір частинок порошків був менше 20 мкм. Товщина ЕНСЕ складала 100 мкм, а об'єм 36 см³. Вимірювання проводили при температурі +25 °С.

Об'єм ЕНСЕ складається з об'єму пор у вуглецевому матеріалі, об'єму композитного матеріалу та об'єму транспортних каналів. Вимірювання пористості вуглецевого матеріалу проводились на приладі ASAP 2020. Об'єм, який займає композитний матеріал, визначався методом гідростатичного зважування. Для цього ЕНСЕ зважували двічі. Одне зважування проводили на повітрі (P_1), а друге – зануривши ЕНСЕ в колбу з ацетонитрилом (P_2). Об'єм який займає композиційний матеріал (V_m) розраховували за формулою:

$$V_m = \frac{P_1 - P_2}{\rho_{AN}} \quad (1)$$

де ρ_{AN} – густина ацетонітрилу.

Об'єм транспортних каналів визначали шляхом віднімання від об'єму ЕНСЕ об'єму пор вуглецевого матеріалу та об'єму композитного матеріалу. Показано, що транспортні канали займають близько 25% об'єму ЕНСЕ.

Четвертий розділ присвячено дослідженню впливу температури на основні параметри симетричних СК на базі ацетонітрильних електролітів. Дослідження проводились в діапазоні температур від -40 °С до +40 °С.

Об'єктом дослідження був макет СК ємністю 290 Ф. ЕНСЕ в СК виготовлялась з матеріалу, отриманого з «Filtrisorb 300» шляхом активації при співвідношенні між реагентами 1:3. Методики активації та виготовлення ЕНСЕ описані в розділі 2. Товщина ЕНСЕ складала 100 мкм. Електролітом був 1,3 М розчин солі TEMABF₄ в AN. Дослідження проводились в кліматичній камері ТК-1800 SKLTUF Параметри СК визначали з кривих гальваностатичного циклування струмом 5 А.

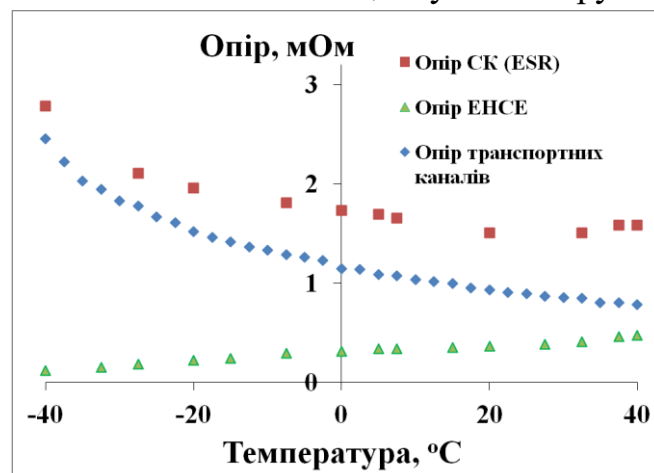


Рис. 2. Залежність внутрішнього опору СК (ESR) та ЕНСЕ від температури.

Було встановлено, що ємність СК з температурою змінюється несуттєво. А внутрішній опір, у зазначеному температурному діапазоні, збільшується більше ніж в 1,8 рази. Значення вимірювань внутрішнього опору СК (ESR) наведені на рис. 2. Зміну внутрішнього опору СК з температурою обумовлюють дві складові – опір електроліту в транспортних каналах ЕНСЕ та електронний опір ЕНСЕ.

Для дослідження залежності електронного опору ЕНСЕ від температури була виготовлена ЕНСЕ товщиною 200 мкм до якої були приклеєні з двох сторін модифіковані алюмінієві колектори. Результати експериментів наведені на рис.2. При розрахунках опору електроліту в транспортних каналах була використана температурна залежність отримана для об'ємної електропровідності електроліту. При проведенні розрахунків враховувались товщина ЕНСЕ, та об'єм, який займають транспортні канали в ЕНСЕ. Результати наведені на рис.2.

З наведених на рис.2 даних видно, що внутрішній опір макету СК практично дорівнює сумі опору транспортних каналів та опору електронної системи ЕНСЕ в температурному інтервалі від $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Спираючись на отримані результати можна зробити висновок, що рухливість іонів в транспортних каналах в ЕНСЕ співпадає з рухливістю іонів в об'ємі електроліту.

П'ятий розділ присвячено визначенню оптимальної товщини ЕНСЕ для високопотужних СК. Потужність СК визначається його внутрішнім опором. Одним з параметрів що визначає внутрішній опір є товщина ЕНСЕ. Для визначення впливу товщини ЕНСЕ на внутрішній опір СК були виготовлені електроди з товщиною ЕНСЕ від 14 до 133 мкм. При виготовленні ЕНСЕ використовували вуглецевий порошок (АС) отриманий з нафтового пек шляхом активації його лугом КОН. Вагове співвідношення між нафтовим пек та лугом складало 1:3. На рис. 3 наведена морфологія і мікроструктура порошку. АС. Як видно з рис. 3, порошок складається з нерівномірних частинок розміром менше 10 мкм. Розподіл пор для АС визначали на аналізаторі пористості ASAP 2020HD88. Було встановлено, що порошок АС має питому площу поверхні розраховану по «ВЕТ» близько $1900\text{ м}^2/\text{г}$.

Ємність та опір для ЕНСЕ різної товщини визначались в макетах СК. ЕНСЕ для макетів СК виготовляли з суспензійного розчину, що складався з NMP(N-Methylpyrrolidone), порошку АС, високопровідної сажі (Carbon Super P), та політетрафторетилена (PTFE) в якості зв'язуючого. Масові співвідношення у суспензії між NMP, АС, Carbon Super P і PTFE складали 75:22,5: 1,25: 1,25 відповідно. Суспензію наносили на модифіковану алюмінієву фольгу за допомогою пристрою «Doctor Blade». Електроди просувалися у вакуумній печі при температурі $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ та тиску 1 кПа. Така

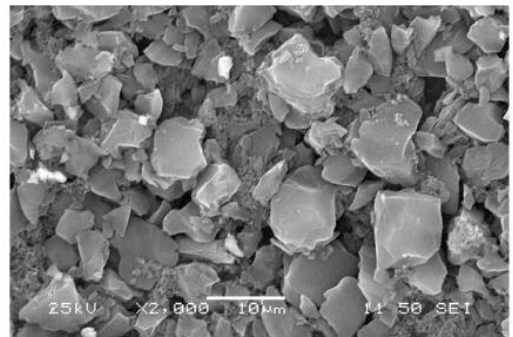


Рис. 3. Зображення вуглецевого порошку, отримане за допомогою SEM

методика дозволяє рівномірно розподіляти композитний матеріал по всьому об'єму ЕНСЕ. В якості електроліту використовували 1,3 М розчин Et_4NBF_4 в AN. Вимірювання параметрів макетів СК проводили при температурі $+25^\circ\text{C}$ на універсальній електрохімічній лабораторії "Bipotentiostat – 760E". Результати вимірювань наведені на рис. 4.

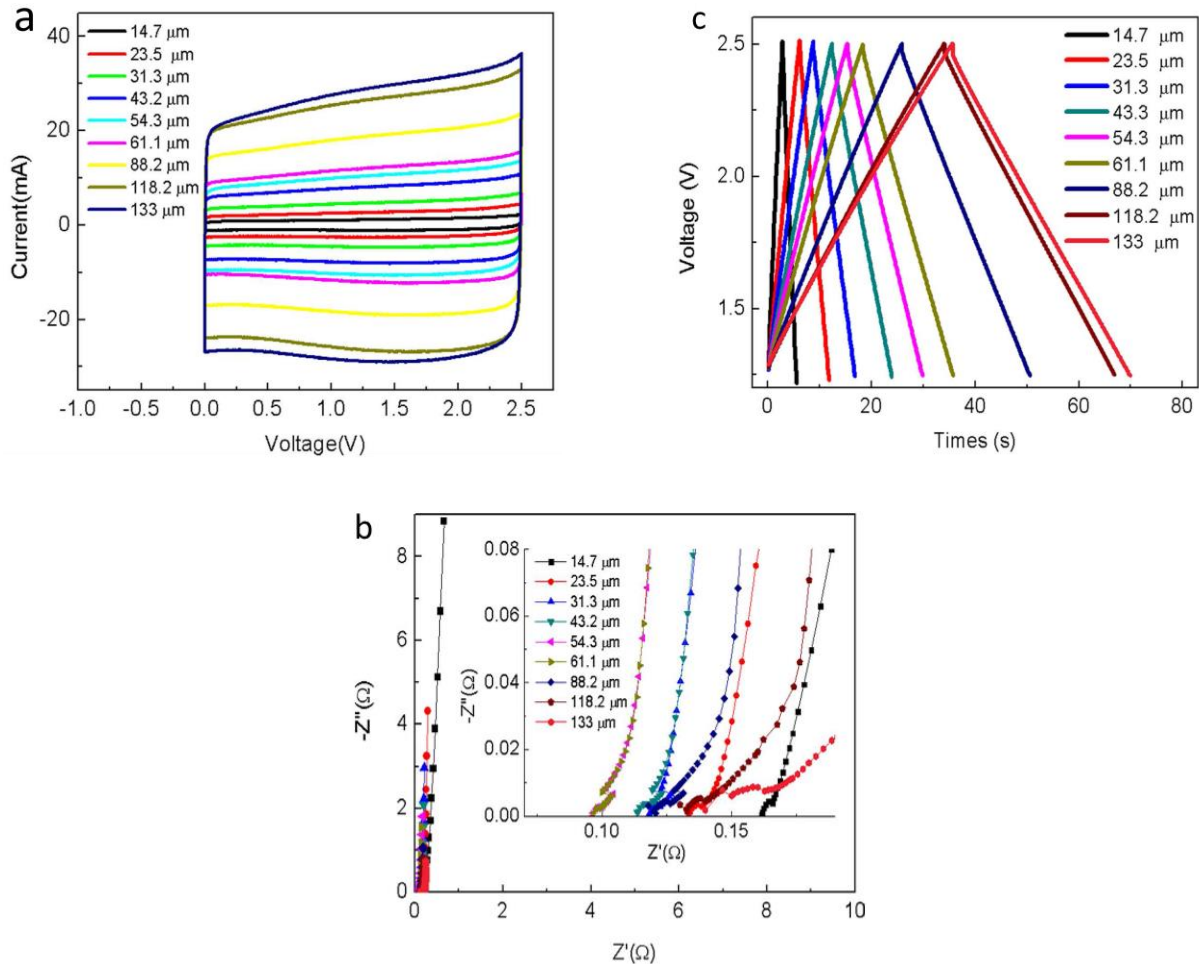


Рис. 4. Результати вимірів макетів СК з різними товщинами ЕНСЕ CV методом (a); методом імпедансної спектроскопії (b); GCD методом (c).

Дослідження методом CV макетів СК проводились при швидкості розгортки 5 мВ/сек. Результати наведені на рис. 4а. Форма кривих дозволяє стверджувати, що на поверхні електродів макетів СК в заданому діапазоні потенціалів відбувається тільки адсорбція та десорбція іонів електроліту.

Внутрішній опір макетів визначався методом імпедансної спектроскопії. Виміри проводились в діапазоні частот від 0,01 Гц до 10 кГц. Годографи імпедансу наведені на рис. 4б. Результати вимірювань вказують на нелінійний характер залежності внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ.

На рис. 4с наведені результати вимірів GCD методом. Вимірювання проводились в діапазоні напруг від 1,25 В до 2,5 В струмом 100 мА. Значення ємності та внутрішнього опору отримані різними методами співпадають.

Для пояснення залежності внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ (h) запропонована наступна математична модель. При побудові моделі зроблені наступні припущення. Перше – пори в АС мають однаковий розмір та розподілені по об'єму ЕНСЕ рівномірно. Друге – всі пори АС виходять у транспортні канали. Третє – транспортні канали мають однаковий розмір та рівномірно розподілені по об'єму ЕНСЕ. Четверте – при переході з транспортного каналу до пори іони втрачають сольватну оболонку, що приводить до зменшення коефіцієнту дифузії на декілька порядків. Як наслідок, іонний опір, обумовлений мезопорою, перевищує опір транспортного каналу на декілька порядків.

З моделі витікає, що є дві області товщин ЕНСЕ (h). В першій – внутрішній опір визначається опором пор. Рівняння, що описує $R_{in}(h)$ має вигляд:

$$R_{in}(h) = \frac{r_n}{h} + r_0 \quad (2)$$

де r_0 ($Ом \cdot см^2$) – питомий опір сепаратора просоченого електролітом та контакту між ЕНСЕ та колектором струму, $R_{in}(h)$ ($Ом \cdot см^2$) – питомий внутрішній опір СК, що відповідає товщині ЕНСЕ h , r_n ($Ом \cdot мкм \cdot см^2$) – питомий іонний опір пористої структури ЕНСЕ.

Значення питомого іонного опору пористої структури ЕНСЕ визначається з експериментальних даних $R_{in}(h)$ для h таких, що виконується рівняння $(R_{in}(h) - r_0) \cdot h = Const$.

В другій області h внутрішній опір визначається іонним опором транспортних каналів та електронним опором ЕНСЕ. Рівняння, що пов'язує $R_{in}(h)$ з h в другій області має вигляд:

$$R_{in}(h) = r_0 + (r_i + r_e) \cdot h \quad (3)$$

де r_i ($Ом \cdot см^2 / мкм$) - питомий опір транспортних каналів, r_e ($Ом \cdot см^2 / мкм$) - питомий електронний опір ЕНСЕ.

Параметри $r_i + r_e$ та r_0 визначають з лінійного сегменту експериментальної залежності $R_{in}(h)$. В рамках моделі, рівняння для $R_{in}(h)$ приймає вигляд:

$$R_{in}(h) = r_0 + \frac{r_n}{h} \theta(h_{opt} - h) + (r_i + r_e) \cdot h \cdot \theta(h - h_{opt}) \quad (4)$$

де $\theta(x)$ – тета-функція Хевісайда.

З рівняння (4) можна визначити товщину ЕНСЕ при якій внутрішній опір буде мінімальним (h_{opt}). Значення h_{opt} може бути розраховане за формулою:

$$h_{opt} = \sqrt{r_n / (r_e + r_i)} \quad (5)$$

Експериментальні дані були співставленні з модельними розрахунками. Результати наведені на рис.5.

Як видно з наведеного на рис. 5 графіка, математична модель добре співпадає з експериментальними даними. Виходячи з передумов теоретичної моделі і експериментальних даних можна зробити висновок про механізм, який визначає залежність внутрішнього опору від товщини ЕНСЕ.

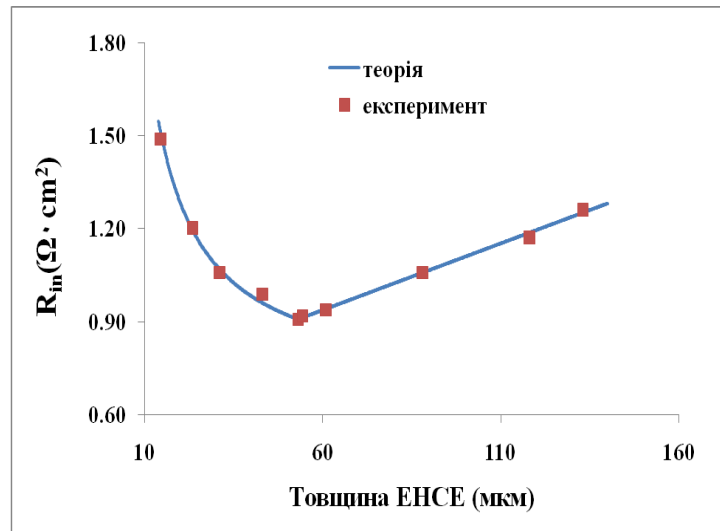


Рис. 5. Експериментальні дані та теоретична крива залежності $R_{in}(h)$ від товщини ЕНСЕ

Особливості поведінки внутрішнього опору СК обумовлені наявністю в ЕНСЕ

двох пористих систем. Перша — мезо-пориста система вуглецевого матеріалу розмір пор в якій змінюється від 1 до 3 нм. Друга — транспортні канали розмір яких змінюється від 0,300 мкм до одиниць мкм. Ці пористі системи істотно відрізняються за розмірами пор та за величиною іонної провідності.

Враховуючи, що будови ЕНСЕ для різних типів симетричних СК принципово не відрізняються можна зробити висновок, що отримана залежність внутрішнього опору СК від товщини ЕНСЕ носить універсальний характер.

Шостий розділ присвячено дослідженню роботи гібридного джерела живлення на базі блоку СК та акумулятора. Низька робоча напруга одиничних СК обмежує їх практичне застосування. Тому на практиці використовують блоки СК. Хоча при роботі напруга на зовнішніх клеммах блоку залишається в заданих межах, на елементах всередині блоку спостерігається відхилення напруги від робочої. Таке явище називається розбалансуванням.

Для дослідження механізму розбалансування було виготовлено блок СК з шести елементів. Параметри одиничних СК яких відрізнялись менше ніж на 5%. Робоча напруга одиничного СК 2,5 В. Блок циклували в гальваностатичному режимі струмом 1 А. приладом для тестування СК фірми "ATG". Напруга на зовнішніх клеммах під час циклування змінювалася від 7,5 В до 15,0 В. Протягом робочого дня проводилося 80 циклів заряд/розряд. Потім блок відключали від приладу. Різниця потенціалів на зовнішніх клеммах блоку становила 15,0 В. Наступного дня блок підключали до приладу і циклування поновлювали. Експеримент тривав п'ять діб.

На рис. 6 наведено значення потенціалів на СК всередині блоку після 400 циклів (Series 2). Для усунення розбалансування в роботі було запропоновано балансуєчий пристрій. Схема балансуєчого пристрою наведена на рис. 7. На схемі СК позначені як G1 та G2. Принцип роботи балансуєчого пристрою наступний – мікросхема з високою частотою підключає конденсатор C1 спочатку до СК G1, а потім до СК G2. Конденсатор заряджається від більш зарядженого СК та розряджається в менш заряджений СК кожен раз переносячи заряд та вирівнюючи потенціали на СК.

В роботі реалізація балансуєчого пристрою базувалась на використанні мікроконтролера іс17660. На рис. 6 видно, що після підключення балансуєчого пристрою до блоку СК - розбалансування було усунуто (Series 1).

СК мають високу питому потужність але їх недолік в тому, що їх питома енергоємність не перевищує декілька ват-годин на кілограм. Тому доцільно використовувати гібридні джерела живлення виготовлені на базі блоків СК та акумуляторів.

Було досліджено роботу гібридного джерела живлення на базі блоку СК та акумулятору. Було показано, що для тривалої та безперебійної роботи зазначеного гібридного джерела живлення його необхідно обладнати додатковими електронними пристроями. До електронних пристроїв без яких неможлива тривала експлуатація гібридних джерел живлення слід віднести: балансуєчий пристрій для блоку СК; прилад, що обмежує струм розряду акумулятора; прилад, що обмежує струм заряду блоку СК.

Гібридне джерело живлення на базі блоку СК і акумулятора може бути використане в системі стеження сонячної електростанції (СЕ). Використання в системі стеження СЕ призводить до збільшення ККД на ~30 %. Система орієнтації сонячної батареї повинна мати автономне джерело живлення, яке відповідає наступним вимогам: зберігати накопичену енергію добу; віддавати накопичену енергію потужними імпульсами тривалістю в кілька секунд з високим ККД; бути

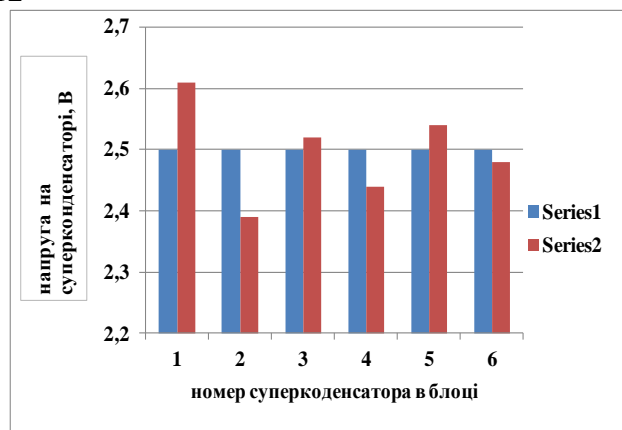


Рис. 6. Напряга на СК всередині блоку при роботі без пристрою та з балансуєчим пристроєм.

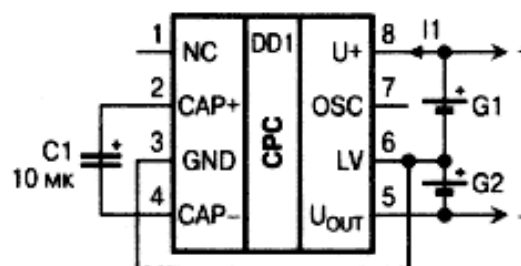


Рис. 7. Схема активного балансування двох СК, з ємнісним перекачуванням заряду.

довговічним; працювати в широкому діапазоні температур. В роботі показано, що цим вимогам відповідає гібридне джерело живлення на базі блоку СК і акумулятора.

Сьомий розділ містить роботи спрямовані на збільшення питомої енергоємності за рахунок збільшення концентрації активної вуглецевої речовини в ЕНСЕ та вибору оптимальної товщини ЕНСЕ. Цей напрямок є досить перспективним якщо врахувати, що вміст пористого вуглецевого матеріалу в промислових СК не перевищує 30% від загальної ваги. Для проведення досліджень були вибрані два матеріали: вуглецевий порошок CDC, отриманий з карбіду титану, та вуглецевий порошок, отриманий з нафтового пек (АС).

Активация карбіду титану проходила в потоці хлору при температурі 800 °С, а АС отримували шляхом активації лугом КОН при ваговому співвідношенні між вуглецевим матеріалом і лугом 1:3.

На рис. 8 наведені знімки порошоків досліджуваних матеріалів, зроблені на SEM.

Питома площа поверхні, розраховувалася в рамках моделі BET, становила для CDC 1699 м²/г та 2749 м²/г для АС. Розподіл пор за розмірами для CDC і АС були розраховані за допомогою 2D нелокальної теорії функціонала щільності, яка передбачає щільну структуру пор. Показано, що в CDC переважають пори в діапазоні від 0,5 нм до 2 нм, а АС має більш широкий розподіл пор за розмірами - його пори лежать в діапазоні від 0,5 нм до 3 нм.

Хімічні структури CDC і АС були вивчені на установці micro-Raman. Було встановлено, що у матеріалів CDC і АС спостерігаються типові спектри, які містять смуги D і G, що свідчить про стандартну суміш неупорядкованого і графітизованого вуглецю.

Вплив гранулометричного складу порошоків і товщини ЕНСЕ на питому ємність СК, проводився на макетах СК. Товщина ЕНСЕ змінювалася від 200 до 800 мкм. Електролітом був 1,3 М розчин TEMABF₄ в AN. Сепаратором був сепаратор TF48-40 товщиною 40 мкм. Колектори струму виготовлялись з алюмінієвої фольги товщиною 20 мкм.

Параметри макетів СК і питомі характеристики матеріалів визначались з гальваностатичних (GCD), імпедансних і вольтамперних (CV) вимірювань. Виміри проводились при температурі 25 °С приладом «Vipotentiostat – 720E». Результати вимірів наведені на рис.9.

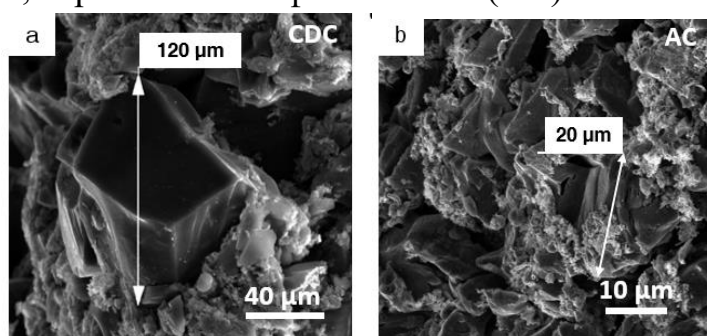


Рис. 8. Фотографії порошоків, зроблені за допомогою SEM: а - порошок CDC; б - порошок АС;

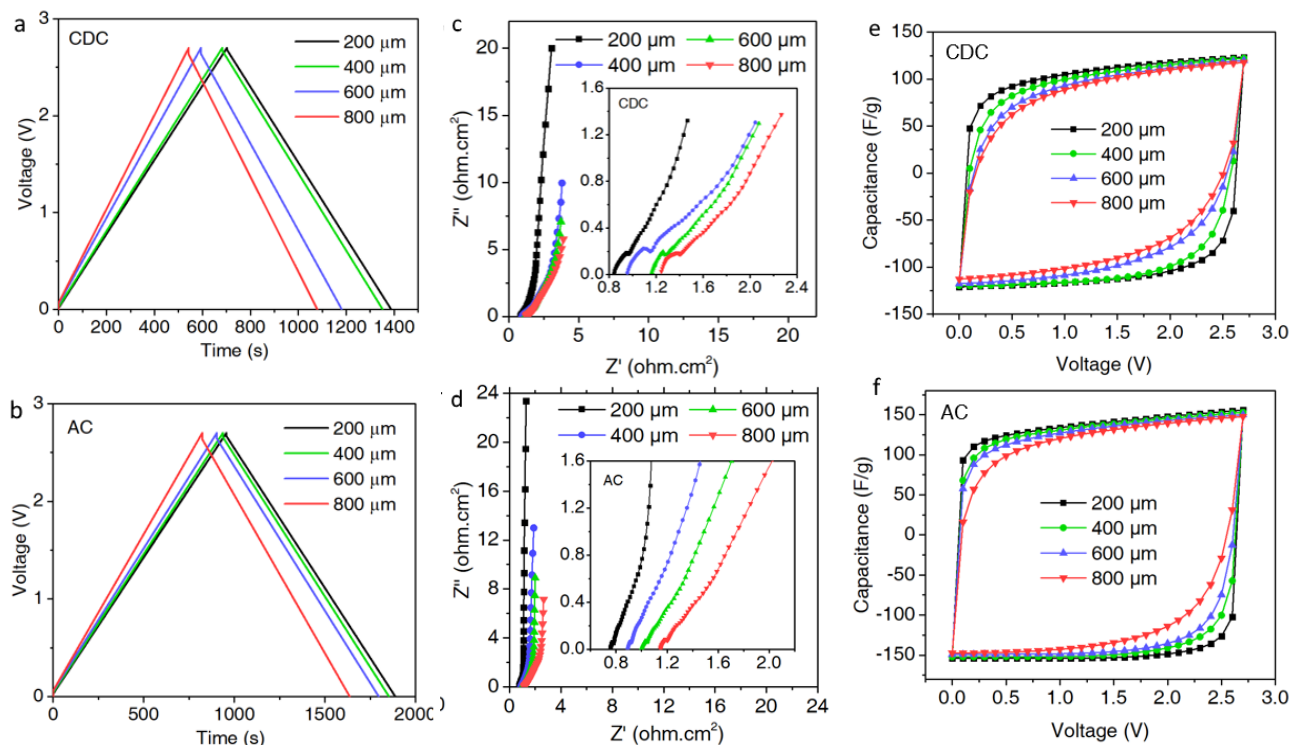


Рис. 9. Результати вимірів GCD при густині струму 0,5 А/г CDC (a) і AC (b); імпедансної спектроскопії CDC (c) та AC (d); CV методом при швидкості розгортки 5 мВ/сек CDC (e) та AC (f).

Криві на рис. 9a та 9b мають трикутну форму, що вказує на чисто ємнісну поведінку електродів виготовлених з порошків CDC та AC. При збільшенні товщини ЕНСЕ, спостерігається зменшення часу заряду і розряду макетів СК. Це вказує на зниження питомої ємності матеріалів з яких виготовлена ЕНСЕ.

Імпедансні вимірювання макетів СК проводилися в діапазоні частот від 0,01 Гц до 100 кГц. Результати вимірювань наведені на рис. 9c та 9d. З графіків на рис. 9c та 9d видно, що в області низьких частот для СК на базі порошків CDC і AC спостерігаються майже вертикальні лінії. Така поведінка кривих свідчить про ємнісний характер поведінки ЕНСЕ. Ємнісна поведінка простежується на всіх макетах СК. Для обох матеріалів ширина області Варбурга збільшується при збільшенні товщини електрода від 200 мкм до 800 мкм, що вказує на збільшення відстані дифузії іонів.

На рис. 9e та 9f наведені CV залежності, які отримані при скануванні макетів СК зі швидкістю розгортки 5 мВ/сек. Форми кривих на рис. 9e та 9f свідчать про ємнісний характер поведінки макетів СК.

З даних на рис 9 видно, що при збільшенні товщини ЕНСЕ, виготовленої як з порошків CDC так і AC, її питома об'ємна ємність монотонно зменшується.

Для визначення товщини ЕНСЕ при якій питома ємність СК буде максимальною запропонована теоретична модель. За визначенням питома гравітаційна ємність СК ($C(h_e)$) описується рівнянням:

$$C(h_e) = \frac{2 \cdot c(h_e) \cdot S \cdot h_e}{P_{al} + P_{sep} + P_e + P_{cap} + P_{int} + P_{ext}} \quad (6)$$

де h_e , S , $c(h_e)$ – товщина, видима площа поверхні та питома об'ємна ємність ЕНСЕ; P_{al} – вага алюмінієвих колекторів; P_{sep} – вага сепаратора, просоченого електролітом; P_e – вага двох ЕНСЕ, просочених електролітом; P_{cap} – вага корпусу; P_{int} – вага внутрішніх комутуючих з'єднань; P_{ext} – вага зовнішніх клем СК;

При побудові математичної моделі зроблено припущення, що в області товщин ЕНСЕ від h_0 до h_m питома об'ємна ємність ЕНСЕ зменшується лінійно. Експериментально показано, що таке припущення виконується для ЕНСЕ виготовлених з порошків CDC і АС в діапазоні товщини від 200 до 800 мкм.

Математичне рівняння, що описує залежність $c(h_e)$, буде мати вигляд:

$$c(h_e) = c(h_0) \cdot (1 - 2\beta h_e); \quad \text{де } \beta = \frac{c(h_0) - c(h_m)}{2 \cdot c(h_0) \cdot (h_m - h_0)} \quad (7)$$

Після математичних обчислень отримуємо рівняння для товщини ЕНСЕ при якій питома ємність СК буде максимальною (h_e^*). Товщина ЕНСЕ h_e^* пов'язана з параметрами, які характеризують СК, рівнянням:

$$h_e^* = \frac{Y}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{1}{2 \cdot Y} h_0 + \frac{1}{Y \cdot \beta}} - 1 \right); \quad \text{де } Y = \frac{h_{al} \cdot (\rho_{al} + P/V) + h_s \cdot (\rho_s + P/V)}{(\rho_e + P/V)} ;$$

$$V = S \cdot (2h_e + h_{al} + h_{sep}) ; \quad P = P_{cap} + P_{int} + P_{ext} ; \quad (8)$$

де ρ_e – питома вага ЕНСЕ просочених електролітом; ρ_{al} – питома вага алюмінію; ρ_{sep} – питома вага сепаратора просоченого електролітом; h_{al} та h_{sep} – товщини алюмінієвого колектора і сепаратора відповідно.

При виведенні рівняння (8) не було зроблено додаткових модельних припущень щодо механізму, який призводить до падіння питомої об'ємної ємності ЕНСЕ при збільшенні її товщини. Рівняння (8) носить загальний характер, а вся інформація про механізм, який призводить до падіння питомої об'ємної ємності, міститься в коефіцієнті β . Для експериментальної перевірки результатів, отриманих в рамках запропонованої моделі, виготовили СК.

При виготовленні прототипу СК в якості активного матеріалу використовувався нанопористий вуглецевий порошок АС. Всі необхідні для розрахунку товщини ЕНСЕ h_e^* величини були визначені експериментально. Теоретичне значення товщини ЕНСЕ h_e^* , отримане з рівняння (8), дорівнює 482 мкм. Товщина ЕНСЕ, при виготовленні прототипу СК, дорівнювала 480 мкм.

Похибка при виготовленні ЕНСЕ з вказаною товщиною складала п'ять відсотків. Вага прототипу СК склала 53,5 г.

Визначення електричної ємності прототипу СК здійснювалося методом гальваностатичного циклування струмом 1 А. Вимірювання проводились на приладі "ARBIN" BT2000 (Е). Ємність, розрахована з заряд/розрядних кривих, склала 480 Ф. Отже, питома енергоємність прототипу СК становить 9,1 Вт·год/кг, що на 25-30% більше, ніж у кращих сучасних промислових СК. Отримані експериментальні результати підтверджують результати передбачені теоретичною моделлю.

Зразок СК був протестований на дослідному виробництві ТОВ «ЮНАСКО-Україна» по методикам міжнародного стандарту IEC62391, в тому числі, були проведені його ресурсні випробування. Испити підтвердили високі питомі параметри макета СК та стабільну роботу при різних режимах експлуатації.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено важливу науково-прикладну задачу: виробництво високопотужних суперконденсаторів та суперконденсаторів з високою питомою енергоємністю. Спираючись на результати, отримані в роботі, були виготовлені суперконденсатори які за своїми питомими параметрами перевищують кращі промислові зразки провідних виробників суперконденсаторів.

1. Експериментально показано, що вуглецеві матеріали за своїм розподілом пор за розмірами доцільно розділити на дві категорії – матеріали які забезпечують високу питому енергоємність та матеріали які забезпечують високу питому потужність суперконденсаторів.

2. Вперше експериментально встановлено електропровідність ацетонітрильного електроліту в транспортних каналах енергонакопичуючої складової в температурному інтервалі від -40°C до $+40^{\circ}\text{C}$. Показано, що внутрішній опір суперконденсатора при температурах нижче нуля визначає електропровідність електроліту в транспортних каналах.

3. Розроблено модель високопотужних суперконденсаторів, яка враховує властивості матеріалів, які використовуються при виготовленні енергонакопичуючої складової електродів суперконденсаторів.

4. Вперше отримано рівняння яке дозволяє розрахувати товщину енергонакопичуючої складової електродів, яка відповідає мінімальному внутрішньому опору суперконденсатора. На прикладі суперконденсаторів з електрохімічною системою пористий вуглецевий електрод/розчин тетрафторборату тетраетиламонію в ацетонітрилі показано валідність моделі.

5. Експериментально показано, що для роботи гібридного джерела живлення на базі блоку суперконденсаторів та акумулятора, гібридне джерело живлення необхідно обладнати допоміжними електронними пристроями. Акумулятор – пристроєм, що обмежує струм його розряду, а блок

суперконденсаторів – пристроєм який обмежує його струм заряду та балансує струм пристроєм.

6. Розроблено математичну модель високоємного суперконденсатора яка враховує залежність питомої ємності суперконденсатора від матеріалів з яких він виготовлений.

7. Вперше отримано рівняння яке встановлює зв'язок між товщиною енергонакопичуючої складової електродів, при якій питома ємність суперконденсатора буде максимальною, з параметрами матеріалів з яких виготовлено суперконденсатор.

8. Спираючись на результати модельних розрахунків, було виготовлено макет суперконденсатору з питомою енергоємністю 9,1 Вт·год/кг, що на 25% більше ніж питома ємність кращих світових аналогів. Прототип суперконденсатора було випробувано на дослідному виробництві ТОВ «ЮНАСКО-Україна».

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Izotov V., Gogotsi O., **Havrykov D.**, Chufarov M., Zozulya Y., Linyucheva O., Zahorodna V., Optimization of electrode structure for symmetric supercapacitors with high specific energy intensity// Chapter in Monograph “Promising materials and processes in applied electrochemistry – 2018 / Ed. V. Z. Barsukov, Yu. V. Borysenko, V. G. Khomenko & O.V Linyucheva – Kyiv; KNUDT, 2018. – P. 22-33. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, проведенні модельних розрахунків, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

2. Liu X., Dai X., Wei G., Xi Y., Pang M., Izotov V., Klyui N., **Havrykov D.**, Ji.Y., Guo Q., Han W. Experimental and theoretical studies of nonlinear dependence of the internal resistance and electrode thickness for high performance supercapacitor // Sci. Rep. – 2017. – V. 7. – P. 45934. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, проведенні модельних розрахунків, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку. Іноземне видання входить до наукової бази SCOPUS.*

3. Liu Liying, Wang Xuehang, Izotov Vladimir, **Havrykov Dmytro**, Koltsov Illia, Han Wei, Zozulya Yulia, Linyucheva Olga, Zahorodna Veronika, Gogotsi Oleksiy, Gogotsi Yury. Capacitance of coarse-grained carbon electrodes with thickness up to 800 μm // Electrochimica Acta – 2019 – V. 302. – P. 38-44. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку. Іноземне видання входить до наукової бази SCOPUS.*

4 Изотов В. Ю., Ключ Н. И., Макаров А. В., **Гавриков Д. С.**, Ганус В. А. , Хань Вэй, Гибридный источник питания для системы ориентации солнечных батарей // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 1/2014 (84) – С. 44–48. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

5. Ізотов В. Ю., Ключ М. І., Кольцов І. В., Бурлака І. М., **Гавриков Д. С.**, Цжі Ю. Залежність інтегральної ємності та внутрішнього опору суперконденсаторів на базі ацетонітрилу від температури // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/2014 (85) – С. 26–30. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

6. Ізотов В. Ю., Ключ Н. И, **Гавриков Д. С.**, Бурлака И. Н., Ярмоленко Д. О. , Кольцов В. И. Гибридный источник питания на базе аккумулятора и блока суперконденсаторов// Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 5/2015 (94) – С. 26–31. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку*

7. Ізотов В. Ю., **Гавриков Д. С.**, Кольцов І.В., Селихова А.В, Ключ М. І., Беляєв О. Є., Бурлака І. М., Ярмоленко Д.О. Технологія отримання вуглецевого матеріалу з оптимальним розподілом пор за розмірами для електродів суперконденсаторів // Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського. – Випуск 2/2017 (103) – С. 27–32. *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів, участі в аналізі результатів та підготовці статті до друку.*

8. Ізотов В. Ю., Лінючева О. В., **Гавриков Д. С.** Спосіб виготовлення поляризаційної складової з низьким опором для електродів конденсаторів подвійного електричного шару// Патент України на корисну модель 140597. Заявл. 27.06.2019; Опубл. 10.03.2020, бюл. №5 *Особистий внесок здобувача полягає у постановці експериментів та підготовці заявки.*

9. Ізотов В. Ю Ключ М. І. Кольцов І. В. Бурлака І. М. **Гавриков Д. С.**, Хань Вей, Цжі Ю. Температурна залежність параметрів суперконденсаторів на основі органічного електроліту // Збірка тез доповідей III міжнародної науково-технічної конференції «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2013, – С. 31 – 32.

10. Ізотов В. Ю., Ключ М. І., Хан Вей, Лун Лю Ші, Селіхова А. В., **Гавриков Д. С** Вплив товщини електродів на внутрішній опір суперконденсаторів// Збірка тез доповідей IV Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2016 – С.71-72.

11. Ізотов В. Ю., Ключ М. І., Селіхова А. В., **Гавриков Д. С.**, Северінова І. Д., Братусь Т. І. Вплив потенціалу на інтегральну ємність суперконденсаторів // Збірка тез доповідей IV Міжнародна науково-технічна конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (Кременчук) – 2016 – С. 104 -106.

12. Gogotsi O., Izotov V., Wang X., **Havrykov D.**, Koltsov I., **Han W.**, Serhienko A., Hrysko I., Zozulya Y., Linyucheva O., Balitskiy V., Zahorodna V., Gogotsi Y. Increasing thickness of coarse-grained carbon electrodes for high device

АНОТАЦІЯ

Гавриков Дмитро Сергійович, Симетричні суперконденсатори на базі нанопористих вуглецевих матеріалів з оптимізованою структурою електродів. – Рукопис.

Дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.03 – технічна електрохімія. – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерство освіти і науки України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена створенню симетричних суперконденсаторів з покращеними питомими параметрами та створенню на їх основі гібридних джерел живлення із збільшеним строком експлуатації. В роботі досліджується вплив пористої структури вуглецевих матеріалів на параметри суперконденсаторів. Для математичного опису процесів, що протікають в пористих електродах, запропоновані дві нові теоретичні моделі. Спираючись на результати експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків, визначено склад і конструкції електродів для високоємних та високопотужних суперконденсаторів. Питома ємність суперконденсатора, виготовленого з використанням результатів роботи, склала 9,1 Вт-год/кг. В роботі досліджується робота гібридних джерел живлення виготовлених на базі блоків суперконденсаторів. Запропоновані зовнішні електронні пристрої, які забезпечують тривалу стабільну роботу гібридного джерела живлення.

Ключові слова: суперконденсатори, вуглецеві матеріали, гібридні джерела живлення, питома енергоємність, питома потужність, струм саморозряду, внутрішній опір, ефект розбалансування, нанопористі матеріали.

ABSTRACT

Havrykov Dmytro, Symmetric supercapacitors based on nanoporous carbon materials with optimized electrode structure. – Manuscript.

The dissertation on competition of a scientific degree of the candidate of technical sciences on a specialty 05.17.03 - technical electrochemistry. - National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute" Ministry of Education and Science of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation is devoted to the creation of symmetric supercapacitors with improved specific parameters and the creation of hybrid power supplies on their base. The dissertation investigates the influence of the porous structure and particle size distribution of carbon materials on the capacity and power of supercapacitors. The optimal thickness of the energy accumulating component of the electrodes is determined for supercapacitors with high specific energy density and for supercapacitors with high power. Parasitic processes

that negatively affect the service life of hybrid power supplies are also studied, and external electronic devices that neutralize the influence of parasitic processes are proposed.

Influence of the nanoporous structure of carbon materials on the specific parameters of supercapacitors was investigated in the dissertation. It has been shown that carbon materials by nanoporous structure should be divided into two categories. The first category includes materials that provide high specific energy consumption, and the second - materials that provide high specific power of supercapacitors. It has been experimentally established that for electrolytes based on a solution of tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile, the pore size in the carbon materials that provide the maximum specific energy is in the range from 1 to 3 nm and materials in which the pore size is 2,5 nm provides high specific power parameters.

A theoretical model is proposed that explains the nonlinear dependence of the internal resistance of a supercapacitor on the thickness of the energy-accumulating component of its electrodes. The results of theoretical calculations correlate well with experimental data.

The operation of a hybrid power supply based on a block of supercapacitors and a battery has been investigated. It is proved that for stable operation of the hybrid power supply it is necessary to use additional electronic devices: a device that limits the maximum discharge current of the battery, a device that limits the maximum charge current of the supercapacitor unit and a supercapacitor's balancing device.

Experimental and theoretical studies have been carried out in order to create supercapacitors with the maximum specific energy capacity. A mathematical model is proposed that establishes the relationship between the thickness of the energy storage component of the electrode and the materials from which the supercapacitor is made. Using the results of theoretical calculations and experimental data, a model of a supercapacitor with a specific energy consumption of $9.1 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ was made. The obtained specific energy consumption is 25% higher than the specific energy consumption of the best samples of modern industrial supercapacitors.

Key words: supercapacitors, carbon materials, hybrid power supplies, specific energy capacity, specific power, self-discharge current, internal resistance, unbalance effect, nanoporous materials.

АННОТАЦИЯ

Гавриков Дмитрий Сергеевич, Симметричные суперконденсаторы на базе нанопористых углеродных материалов с оптимизированной структурой электродов. - Рукопись.

Диссертации на получение научной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.03 - техническая электрохимия. - Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» Министерство образования и науки Украины, Киев, 2021.

Диссертация посвящена созданию симметричных суперконденсаторов с улучшенными удельными параметрами и, на их основе, гибридных источников питания. В работе исследуется влияние на параметры суперконденсаторов структуры углеродных материалов. Для описания процессов, протекающих в пористых электродах, предложены две математических модели. Опираясь на результаты экспериментальных исследований и теоретических вычислений, определяется состав и конструкция электродов для суперконденсаторов. Удельная емкость суперконденсатора, изготовленного с использованием результатов работы, составила 9,1 Вт-час/кг. В работе исследуется работа гибридных источников питания на базе блока суперконденсаторов. Предложены внешние электронные устройства, которые обеспечивают продолжительную стабильную работу гибридного источника питания.

Ключевые слова: суперконденсаторы, углеродные материалы, гибридные источники питания, удельная энергоемкость, удельная мощность, ток саморазряда, внутреннее сопротивление, эффект разбалансирования, нанопористые материалы.